

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011546786

WPI Acc No: 1997-523267/ **199748**

XRAM Acc No: C97-166627

XRPX Acc No: N97-435931

**Electrophotographic polyester group resin for toner used in copier,
printer - includes polyhydric alcohol which contains multivalent
carboxylic acid with specified weight percentage**

Patent Assignee: TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO); TOMOEGAWA PAPER CO LTD
(TOMO)

Inventor: NAKAYAMA K; OKUTANI H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9251216	A	19970922	JP 96113053	A	19960315	199748 B
US 5830979	A	19981103	US 97818682	A	19970314	199851
JP 3058828	B2	20000704	JP 96113053	A	19960315	200036

Priority Applications (No Type Date): JP 96113053 A 19960315

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 9251216	A	9		G03G-009/087	
------------	---	---	--	--------------	--

US 5830979	A			G03G-009/00	
------------	---	--	--	-------------	--

JP 3058828	B2	8		G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 9251216
------------	----	---	--	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 9251216 A

A resin includes at least 80 wt.% polyhydric alcohol, which contains multivalent carboxylic acid. The ratio Mw/Mn is 20-200, where Mw is mol.wt. of alcohol in 1 multiply 103 to 8 multiply 103 of the whole area.

ADVANTAGE - Image fixation at low temperature is ensured. Power consumption is reduced and printing speed and reproduction velocity are improved.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-251216

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl.⁸
G 0 3 G 9/087

識別記号

序内整理番号

F I
G 0 3 G 9/08

技術表示箇所
3 3 1
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平8-113053

(22)出願日 平成8年(1996)3月15日

(71)出願人 000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋1丁目5番15号
(72)発明者 中山 幸治
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内
(72)発明者 奥谷 晴夫
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内
(74)代理人 弁理士 竹内 守

(54)【発明の名称】 電子写真トナー用ポリエステル系樹脂、該樹脂の製造方法及び該樹脂を用いた電子写真用トナー

法及び該樹脂を

(57)【要約】

【課題】 低い温度で定着することができ、両面コピ一、自動原稿送り装置で給紙されても、実用上何等問題を発生せず、消費電力を削減し、低ロール圧力化による機械コスト低減、複写速度の高速化を達成する定着強度の優れた電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が 2.0 以上 2.0 以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が 8.0 重量% 以上であり、少なくとも 3 倍以上の多価カルボン酸及び/又は 3 倍以上の多価アルコールを含有することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂及び該樹脂の製造方法、これを用いたトナーを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が 2.0 以上 2.00 以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が 80 重量% 以上であり、少なくとも 3 倍以上の多価カルボン酸及び／又は 3 倍以上の多価アルコールを含有することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂。

【請求項2】 樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が 50 重量% 以上であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用ポリエステル系樹脂。

【請求項3】 溶融開始温度が 60 °C 以上 105 °C 以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用ポリエステル系樹脂。

【請求項4】 軟化点と溶融開始温度の差が 15 °C 以上 45 °C 以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用ポリエステル系樹脂。

【請求項5】 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸基価の合計が 100 KOH mg/g 以下の線状ポリエステル系樹脂の存在下で、3 倍以上の多価カルボン酸及び／又は 3 倍以上の多価アルコールを含有するポリエステル系樹脂を合成することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂の製造方法。

【請求項6】 酸価と水酸基価の合計が 50 KOH mg/g 以下の線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項5記載の電子写真トナー用ポリエステル系樹脂の製造方法。

【請求項7】 少なくとも 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が 2.0 以上 2.00 以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が 80 重量% 以上であり、少なくとも 3 倍以上の多価カルボン酸及び／又は 3 倍以上の多価アルコールを含有することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂と着色剤を含有する電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナー、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンター用の電子写真用トナーに使用するポリエステル系樹脂、該樹脂の製造方法及びこれを用いた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及及び複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれており、

又、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】 上記の要求に対して従来の技術では、下記のように結着樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、従来から広く用いられているステレンアクリル系樹脂では低分子量化することによりトナー自体が脆くなり、現像機中でのストレスによりトナーが粉碎され、粒度分布の変化を招いたり、キャリアまたは現像スリーブに附着するなどして長期の複写においては帶電特性の変化による画質劣化が避けられなかった。又、両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れが発生していた。一方ポリエステル樹脂では低分子量化することにより、融点は低下したが同時に粘度も低下したため定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じていた。このオフセット現象を防ぐための方法として、ポリエステル樹脂の分子量分布を広くするために、架橋構造を導入することが行なわれていた。しかしながら、この方法に於いては架橋により分子量分布は広がり、オフセット現象は防止できるものの、全体の分子量も大きくなり、低温定着性が悪化する問題があつた。従って、定着性を充分に持たせるためには、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を下げざるを得ず、トナーとしたときの保存性を損なうことが避けられなかった。このように従来技術では耐オフセット性、保存性を満足しながら、低温定着性を達成することができなかつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、オフセット性においても実用上何等問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が 2.0 以上 2.00 以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が 80 重量% 以上であり、少なくとも 3 倍以上の多価カルボン酸及び／又は 3 倍以上の多価アルコールを含有することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂とその製造方法及びそれを含有したトナーである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真トナー用ポリエステル系樹脂はゲルバーミエーションクロマトグラフィー（以下 GPC と言う）によって測定されるクロマトグラムにて分子量のピーク位置が

1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有するものであり、 8×10^3 を越える領域にも分布を有し、 8×10^3 を越える領域にピーク又は肩を有していても良い。この場合、分子量のピーク位置が 1×10^3 未満では、ガラス転移温度が低下するため保存性が悪くなる。 8×10^3 を越えて存在すると溶融粘度が上昇し、定着ロールによってトナーが十分に溶融せず、低温定着性が悪化する。

【0007】又、本発明のポリエステル系樹脂の M_w/M_n は 20 以上 200 以下である。この場合 M_w/M_n が 20 未満であると高分子量部分が少ないため、高温での溶融粘度が下がり過ぎ高温オフセットが発生する。一方 M_w/M_n が 200 を越えて多いと高分子量部分が多過ぎるため溶融粘度が上昇し、定着ロールによってトナーが十分に溶融せず、低温定着性が悪化する。低温での定着性を良好にするためには、低分子量体が多い方が有利であるので、本発明の低温定着性に優れたトナーを構成する樹脂としては、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が 80 重量% 以上であることが必要で、さらに低温定着性を良好に保つためには樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が 50 重量% 以上であることが好ましい。

【0008】以下、本発明で用いられるポリエステル系樹脂を構成する成分について説明する。本発明においてポリエステル系樹脂の分子量分布のピークの位置の分子量は、GPC によって次の条件で測定した値である。すなわち温度 25°C において溶媒（テトラヒドロフラン）を毎分 1 ml の流速で流し、濃度 0.4 g r/d l のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として 8 mg 注入し測定する。又、試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料によって作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線になる範囲内に含まれる測定条件を選択する。又、本測定にあたり、測定の信頼性は上述の測定条件で行なった NBS 706 ポリスチレン標準試料 ($M_w = 28.8 \times 10^4$ 、 $M_n = 13.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.11$) の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認することができる。

【0009】本発明のポリエステル系樹脂に用いられるジオール成分の例としては、次の化合物が例示される。ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビフェノール、ポリオキシプロピレン化ビフェノール、ジエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブロバンジオール、スピログリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-ブロバンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヘキシレングリ

コール、1,3-ベンタンジオール、3-メチル-1,5-ベンタンジオール、ヒドロベンゾイン、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート等が挙げられる。

【0010】又、3 倍以上の多価アルコールの例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ベンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0011】又、ジカルボン酸及びその低級アルコールエステル成分としては、スマール酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、メサコニン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4,4-ジカルボン酸、2,3-ビペラジンジカルボン酸、イミノジカルボン酸、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、ビペリジンジカルボン酸、N-フェニルビラゾールジカルボン酸、ビリジンジカルボン酸、カルバゾール-3,6-ジカルボン酸、9-メチルカルバゾール-3,6-ジカルボン酸、カルバゾール-3-6-ジフェ酸、カルバゾール-3,6- α , α' -ジケトフェ酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2,5-ヒドロキシ-1,4-ベンゼン二酢酸、ケリダム酸、ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)メタン及びこの酸無水物又は低級アルキルエステル等が使用できる。

【0012】又、3 倍以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ビリジントリカルボン酸、ビリジン-2,3,4,6-テトラカルボン酸、ビリジン-1,2,7,8-テトラカルボン酸及びこれらの無水物及び低級アルキルエステル等が使用できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のトナー用ポリエステル系樹脂の製造方法は、 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有する線状ポリエステル系樹脂の存在下で、3 倍以上の多価カルボン酸及び/又は 3 倍以上の多価アルコールを含むポリエステル系樹脂を製造することを特徴とする。具体的には前記ジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるモノマーを用いて重縮合反応により 1×10^3 以上 8×10^3 以下の分子量の領域に入るよう、まず第1段目の工程として線状ポリエステル系樹脂を合成す

る。

【0014】線状ポリエステル系樹脂の分子量のピーク位置が 1×10^3 未満では、ガラス転移温度が低くなり、その後の工程で行なわれる本発明のポリエステル系樹脂のガラス転移温度も低下するため保存性が悪くなる。線状ポリエステル系樹脂の分子量のピーク位置が 8×10^3 を越えて存在すると、本発明のポリエステル系樹脂の溶融解温度が 105°C を越えるため、定着ロールによってトナーが十分に溶融せず、低温定着性が悪化するので好ましくない。この線状樹脂の酸価と水酸基価の合計は、 100KOHmg/g 以下であることが必要である。なお、酸価と水酸基価の合計すなわち線状樹脂の官能基数が多いと、その後の工程で得られる本発明のポリエステル系樹脂の全体の分子量が増大し、ピークトップ分子量が 8×10^3 を越えるため、溶融粘度が上昇し、低温定着性が悪くなる。従って、本発明のポリエステル系樹脂の分子量を低く抑え、溶融開始温度を低くして低温定着性を良好に保つためには、前記線状ポリエステル樹脂の酸価と水酸基価の合計は 50KOHmg/g 以下が最も好ましい。なお、酸価及び水酸基価の測定はJIS K0070に示される方法で行なった。

【0015】次に前記工程で得られた線状ポリエステル系樹脂の80重量部から95重量部を $180^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱溶融し、ジカルボン酸及び／又はジオールと3価以上の多価カルボン酸及び／又は3価以上の多価アルコールを5重量部～20重量部混合して、さらに重総合反応を進めて本発明のトナー用ポリエステル系樹脂を得る。この二段階の重総合プロセスをとることにより、3価以上の多価モノマーを使用しても分子量の増大が少ないので、すなわち分子量を低く保つ本発明のポリエステル系樹脂を形成することができる。2段目の重総合反応に用いるモノマー類は同時に短時間で投入するが分子量分布を目的の領域に納めるためには好ましい形態である。

【0016】又、電子写真トナー用ポリエステル系樹脂の溶融特性としては、より低温での定着性を向上させるために、その溶融開始温度は 60°C 以上 105°C 以下が好ましい。 60°C より低い温度ではトナーのプロッキング性が悪化し保存性に問題が生じる場合があり好ましくない。又、 105°C より高温では定着性が充分でなくなる。又、該ポリエステル系樹脂は充分な定着オフセット幅を持たせるために、高温での溶融粘度の低下が少ないと好ましく、軟化点と溶融開始温度の差は 15°C 以上 45°C 以下であることが好ましい。 15°C より低いと定着オフセット幅（非オフセット温度幅）が狭くなり、 45°C より高いと耐オフセット性は良好に維持できるが、低温定着性が悪くなるので好ましくない。

【0017】溶融開始温度とは下記測定器及び測定条件におけるプランジャーの降下開始温度のことを指すこととする。又、軟化点とはプランジャーの降下開始温度か

ら降下終了温度までの中点の温度を指すこととする。

測定器：島津製作所製 高化式フローテスタCF-500

測定条件：

プランジャー： 1cm^2

ダイの直径： 1mm

ダイの長さ： 1mm

荷重： 20KgF

予熱温度： $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$

予熱時間： 300sec

昇温速度： $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$

【0018】本発明のトナーは、前記ポリエステル系樹脂と着色剤の他にその他の結着樹脂、磁性体及び帶電制御剤、流動化剤などの特性改良剤が使用可能である。本発明のトナーの製造方法は結着樹脂、着色剤、帶電制御剤等の特性改良剤を予めスパーキーで混合する。混合した材料はバンバーリーミキサー、ロールミル、ニーダー、エクストルーダー等を用いて溶融混練する。混練物はカッターミル、ハンマーミル等で粗粉碎され、その後ジェットミル等で微粉碎される、分級は風力分級器等を用いて所定の粒度分布に調整される。分級後のトナーは流動性調整のため外添剤等と混合して製品とされる。

【0019】本発明の電子写真用トナーの結着樹脂としては前記ポリエステル系樹脂と共に、他にスチレン系樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂を配合してもよい。

【0020】本発明の電子写真用トナーに用いられる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリシイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されなければならない、通常結着樹脂100重量部に対して1～20重量部程度の割合とされる。

【0021】本発明の電子写真用トナーに用いられる磁性体としては、フェライト、マグネットを始めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ の微粉末の形で、結着樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当

たり20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

【0022】本発明の電子写真用トナーは、フェライト粉や鉄粉等より成るキャリアと混合されて二成分系現像剤とされる。又、磁性体が含有されるときはキャリアと混合しないでそのまま一成分系現像剤として静電荷像の現像に使用されるか、あるいは該一成分系現像剤をキャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。さらには、非磁性一成分の現像方法にも適用可能である。

【0023】本発明においては、前記したように 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が20以上200以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が80重量%以上であり、少なくとも3価以上の多価カルボン酸及び/又は3価以上の多価アルコールを含有することを特徴とするポリエステル系樹脂を電子写真用トナーに含有させるため、溶融粘度の低い低分子量のポリエステル系樹脂に一定の高分子量部分を持たせることになり、トナーの溶融時の凝集力を高め、これによりオフセット現象を防止することができる。又、低分子量体の比率を一定の範囲にコントロールすることにより、溶融開始温度の上昇が抑えられ、低温定着性を満足させることができる。又部分的に架橋構造とすることにより、定着後のトナー層の強度が向上するため、定着強度が向上し、両面コピーの汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止することができる。従って分子量の分布を低温定着性と耐オフセット性を同時に満足させる範囲にコントロールする製造方法をとることにより従来使用されていたスチレン系もしくはポリエステル系樹脂を用いたトナーでは達成できなかった低温定着性を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

実施例1

ポリオキシエチレン化ビスフェノールA 316 g (1モル)とテレフタル酸166 g (1モル)及び触媒としてジブチル錫オキシド 0.005 gを攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら200°Cで約1時間加熱攪拌した。水の流出が終了した後、約1時間かけて230°Cまで昇温し、2時間加熱攪拌し、溶融状態で取り出し、冷却して線状ポリエステル樹脂(I)を得た。この線状ポリエステル樹脂(I)のTgは68°C、溶融開始温度は88°C、軟化点は102°Cであった。またピークトップ分子量は 6.5×10^3 、 M_w/M_n は2.8、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が100重量%、樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が70重量%、酸価 18 KOH mg/g、水酸基価 23 KOH mg/gであった。

【0025】前記線状ポリエステル樹脂(I) 100 g

を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱攪拌した後、さらにブタンテトラカルボン酸5.8 gとポリエチレンリコール(水酸基価55.8 KOH mg/g、分子量200)10 g、ジブチル錫ジラウレート0.3 gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱攪拌し、粘度が上昇し攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂(A)を得た。この樹脂(A)のTgは57°C、溶融開始温度は85°C、軟化点は123°Cであった。又ピークトップ分子量は 6.6×10^3 、 M_w/M_n は1.22、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が83重量%、樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が50重量%であった。

【0026】実施例2

実施例1の線状ポリエステル樹脂(I) 100 gを攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱攪拌した後、さらにブタンテトラカルボン酸4.6 gとポリエチレンリコール(水酸基価55.8 KOH mg/g、分子量200)8 g、ジブチル錫ジラウレート0.3 gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱攪拌し粘度が上昇し攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂(B)を得た。この樹脂(B)のTgは60°C、溶融開始温度は84°C、軟化点は114°Cであった。又ピークトップ分子量は 6.6×10^3 、 M_w/M_n は7.1、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が85重量%、樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が51重量%であった。

【0027】実施例3

実施例1の線状ポリエステル樹脂(A) 100 gを攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱攪拌したその後、ブタンテトラカルボン酸3.5 gとポリエチレンリコール(水酸基価55.8 KOH mg/g、分子量200)6 g、ジブチル錫ジラウレート0.3 gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱攪拌し粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂(C)を得た。この樹脂(C)のTgは63°C、溶融開始温度は84°C、軟化点は109°Cであった。またピークトップ分子量は 6.5×10^3 、 M_w/M_n は4.5、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が86重量%、樹脂全体に占める分子量 1×10^4 以下の割合が52重量%であった。

【0028】実施例4

ポリオキシエチレン化ビスフェノールA 316 g (1モル)とテレフタル酸133 g (0.8モル)及び触媒

としてジブチル錫オキシド 0.005 g を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 200°C で 1 時間加熱攪拌した。水の流出が終了した後、約 1 時間かけて 230°C まで昇温し、2 時間加熱攪拌し、溶融状態で取り出し、冷却して線状ポリエステル樹脂 (I I) を得た。この線状ポリエステル樹脂 (I I) の T_g は 65°C、溶融開始温度は 87°C、軟化点は 100°C、またピークトップ分子量は 6.1 × 10³、M_w/M_n は 2.9、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 100 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 73 重量%、酸価 10 KOH mg/g、水酸基価 110 KOH mg/g であった。

【0029】前記線状ポリエステル樹脂 (I I) 100 g を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 180°C で 1 時間加熱攪拌したその後、ブタンテトラカルボン酸 5.8 g とポリエチレングリコール (水酸基価 55.8 KOH mg/g、分子量 200) 10 g、ジブチル錫ジラウレート 0.3 g を一括して投入し、200°C に昇温して約 1 時間加熱攪拌し粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂 (D) を得た。この樹脂 (D) の T_g は 58°C、溶融開始温度は 99°C、軟化点は 139°C、またピークトップ分子量は 7.6 × 10³、M_w/M_n は 4.1、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 80 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 45 重量% であった。

【0030】実施例 5

実施例 1 の線状ポリエステル樹脂 (I) 100 g を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 180°C で 1 時間加熱攪拌したその後、ペンタエリスリトール 5.3 g と 1,12-ドデカンジカルボン酸 5 g、ジブチル錫ジラウレート 0.3 g を一括して投入し、200°C に昇温して約 1 時間加熱攪拌し粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂 (E) を得た。この樹脂 (E) の T_g は 63°C、溶融開始温度は 88°C、軟化点は 128°C、又ピークトップ分子量は 7.0 × 10³、M_w/M_n は 3.3、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 80 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 48 重量% であった。

【0031】実施例 6

実施例 1 の線状ポリエステル樹脂 (I) 100 g を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 180°C で 1 時間加熱攪拌したその後、ペンタエリスリトール 3.7 g と 1,12-ドデカンジカルボン酸 3.5 g、ジブチル錫ジラウレート 0.3 g を一括して

投入し、200°C に昇温して約 1 時間加熱攪拌し粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、本発明のポリエステル樹脂 (F) を得た。この樹脂 (F) の T_g は 65°C、溶融開始温度は 87°C、軟化点は 126°C、又ピークトップ分子量は 6.8 × 10³、M_w/M_n は 3.1、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 84 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 53 重量% であった。

【0032】比較例 1

実施例 1 で使用したすべてのモノマー類、すなわち、ポリオキシエチレ化ビスフェノール A、テレフタル酸、ブタンテトラカルボン酸、ポリエチレングリコールをそれぞれ実施例 1 の場合と同一分量ずつとり、これに触媒としてジブチル錫オキシド 0.5 g を加え、攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに一括して入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 200°C で 1 時間加熱攪拌した。水の流出が終了した後、約 1 時間かけて 230°C まで昇温し、2 時間加熱攪拌し、粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、実施例 1 と同一配合内容の成分を一段階反応だけでポリエステル化したときの例として比較用のポリエステル樹脂 (G) を得た。この樹脂 (G) の T_g は 55°C、溶融開始温度は 106°C、軟化点は 149°C、又ピークトップ分子量は 9.8 × 10³、M_w/M_n は 3.4、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 75 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 40 重量% であった。

【0033】比較例 2

実施例 1 の線状ポリエステル樹脂 (I) 100 g を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた四つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら 180°C で 1 時間加熱攪拌した。その後、ポリエチレングリコール (水酸基価 55.8 KOH mg/g、分子量 200) 10 g を投入、約 1 時間均一になるまで攪拌した。その後、ブタンテトラカルボン酸 5.8 g とジブチル錫ジラウレート 0.3 g を投入し、200°C に昇温して約 1 時間加熱攪拌し粘度が上昇し、攪拌機に樹脂が巻きつき攪拌不能となった時点で反応を止め、比較用のポリエステル樹脂 (H) を得た。この樹脂 (H) の T_g は 56°C、溶融開始温度は 105°C、軟化点は 138°C、又ピークトップ分子量は 9.0 × 10³、M_w/M_n は 3.5、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁵ 以下の割合が 78 重量%、樹脂全体に占める分子量 1 × 10⁴ 以下の割合が 42 重量% であった。

【0034】比較例 3

実施例 1 の線状ポリエステル樹脂 (I) のみを用い比較用のポリエステル系樹脂 (I) とした。

【0035】比較例 4

実施例 4 の線状ポリエステル樹脂 (I I) のみを用い比較用のポリエステル系樹脂 (J) とした。

【0036】次に前記A～Jの実施例及び比較例の樹脂と、他の原料とを下記のような配合比にてスーパー・ミキサーで混合し、溶融混練後、粉碎分級して平均粒子径11μmの粒子を得た後、疎水性シリカ（日本エロジル

・樹脂（A～I）	97部
・カーボンブラック	6.5部
（三菱化学社製 商品名：MA-100）	
・クロム含金染料	2部
（オリエント化学工業社製 商品名：S-34）	
・ポリプロピレン	3部
（三洋化成工業社製 商品名：ビスコール330P）	

【0038】次に、前記実施例及び比較例について定着特性の試験を行なった

（1）非オフセット温度領域

まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー4部と樹脂被覆を施してないフェライトキャリア（パウダーテック社製 商品名：FL-1020）96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機（シャープ社製 商品名：SF-9800）にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層が4フッ化エチレン樹脂（デュポン社商品名 テフロン）で形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が1Kg/cm²及びロールスピードが200mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着を行なった。この

社製 商品名：R-972）0.3部をヘンシェルミキサーによって、該粒子の表面に付着させて本発明及び比較用の負帯電性の電子写真用トナーを得た。

【0037】

97部
6.5部
2部
3部

時、余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察を行ない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。又、非オフセット温度領域の最大値と最小値との差を非オフセット温度幅とした。

【0039】（2）定着強度

前記熱定着ロールの設定温度を130°Cに設定し、前記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着を行なった。そして形成された定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、下記式によって定着強度を算出し、低エネルギー定着性の指標とした。

定着強度 = (摺擦後の定着画像の画像濃度 / 摺擦前の定着画像の画像濃度) × 100 (%)

【0040】上記のような試験によって得られた各実施例及び比較例の結果は、表1に示すとおりであった。

【0041】

【表1】

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
樹脂の特性	被覆ポリエスチル樹脂	I	I	I	II	I	I	I	I	I	II
	本発明のポリエスチル系樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Tg(°C)	57	60	63	58	63	65	55	56	68	65
	溶融開始温度(°C)	85	84	84	99	88	87	106	105	88	87
	軟化点(°C)	123	114	109	139	128	126	149	138	102	100
	軟化点-溶融開始温度(°C)	38	30	25	40	40	39	43	33	14	18
	ピークトップ分子量($\times 10^4$)	6.6	6.6	6.5	7.6	7.0	6.8	9.8	9.0	6.5	6.1
	MW/MN-	122	71	45	41	33	31	34	35	28	29
	分子量 $\times 10^4$ 以下(重量%)	83	85	86	80	80	84	75	78	100	100
	分子量 $\times 10^4$ 以下(重量%)	50	51	52	45	48	53	40	42	70	73
トナーの特性	定着強度(°C)	86	92	98	75	79	82	49	53	—	—
	非オフセット温度領域(°C)	105 ~ 195	105 ~ 190	100 ~ 180	115 ~ 220	110 ~ 200	110 ~ 200	130 ~ 230	130 ~ 220	*	*
	非オフセット温度領域(°C)	80	85	80	105	90	90	100	90	なし	なし

*全温度域でオフセット発生

【0042】表1の結果より明らかなどおり、本発明の電子写真用トナーは熱定着ロールの温度が130°Cという低温度でも定着強度を70%以上有し、良好なものであった。これに対して比較例1、2の電子写真用トナーは定着強度が低く、又比較例3のトナーは非オフセット温度領域が得られず、実用上問題のあるものであった。

【0043】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、熱定着ロールの温度が低くても十分な定着強度を有し、複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低減、複写速度の高速化等の効果を奏する。

【手続補正書】

【提出日】平成8年4月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明のポリエスチル系樹脂に用いられるジオール成分の例としては、次の化合物が例示される。ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノール、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール、ジエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-アプロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチル

グリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-ブロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヒドロベンゾイン、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート等が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】線状ポリエスチル系樹脂の分子量のピーク位置が 1×10^3 未満では、ガラス転移温度が低くなり、その後の工程で得られる本発明のポリエスチル系樹

脂のガラス転移温度も低下するため保存性が悪くなる。線状ポリエステル系樹脂の分子量のピーク位置が 8×10^3 を越えて存在すると、本発明のポリエステル系樹脂の溶融開始温度が105°Cを越えるため、定着ロールによってトナーが十分に溶融せず、低温定着性が悪化するので好ましくない。この線状樹脂の酸価と水酸基価の合計は、100KOHmg/g以下であることが必要である。なお、酸価と水酸基価の合計すなわち線状樹脂の官能基数が多いと、その後の工程で得られる本発明のポリエステル系樹脂の全体の分子量が増大し、ピークトップ分子量が 8×10^3 を越えるため、溶融粘度が上昇し、低温定着性が悪くなる。従って、本発明のポリエステル

・樹脂 (A~J)	97部
・カーボンブラック (三菱化学社製 商品名: MA-100)	6.5部
・クロム含金染料 (オリエント化学工業社製 商品名: S-34)	2部
・ポリプロピレン (三洋化成工業社製 商品名: ビスコール330P)	3部

系樹脂の分子量を低く抑え、溶融開始温度を低くして低温定着性を良好に保つためには、前記線状ポリエステル樹脂の酸価と水酸基価の合計は50KOHmg/g以下が最も好ましい。なお、酸価及び水酸基価の測定はJIS K0070に示される方法で行なった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

